



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0091649
(43) 공개일자 2013년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23G 1/36 (2006.01) C01B 21/42 (2006.01)
C01B 13/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7030190
(22) 출원일자(국제) 2011년04월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년11월19일
(86) 국제출원번호 PCT/AT2011/000188
(87) 국제공개번호 WO 2011/130760
국제공개일자 2011년10월27일
(30) 우선권주장
A 640/2010 2010년04월20일 오스트리아(AT)

(71) 출원인
케이 테크놀로지스 인터스트리바우 게엠베하
오스트리아 아-3400 클로스터노이부르크 인쿠스트
라쎄 1-7/베/1/1
(72) 발명자
프리툼, 게르하르트
오스트리아 아-2514 트라이스키르헨 비엔너스트라
쎄 21
클라우스너, 헤르베르트
오스트리아 아-3001 마우어바흐 슈타인바흐스트라
쎄 34-36
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 양영환

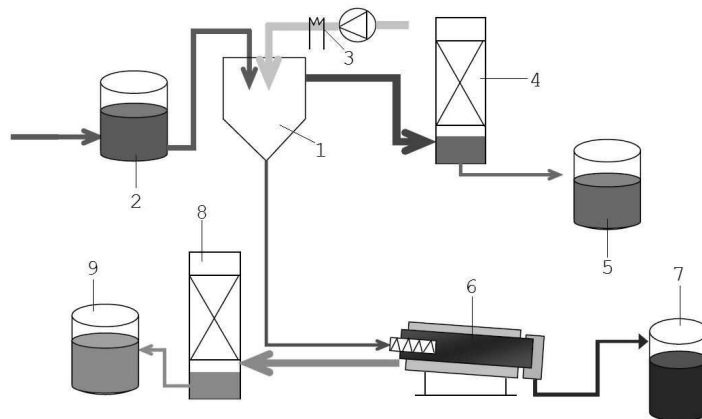
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 스테인레스강 산세 시스템의 용액으로부터 질산 및 불화수소산을 수득 또는 회수하는 방법

(57) 요약

본 발명은 산을, 특히 질산 및 불화수소산을 용액으로부터 및/또는 상기 산의 금속염들을 함유하는 용액으로부터 수득 또는 회수하기 위해, 하기의 단계들, 즉 a) 건조 금속염 및 기체 산을 수득하기 위해 필요한 에너지가 기체 열전달 매체에 의해 도입되는, 상기 산들의 분해 온도 미만의 온도에서 상기 용액들을 분무 건조하는 단계와, b) 단계 a)에서 형성된 기체 산들을 흡수하는 단계와, c) 단계 a)에서 형성된 건조 금속염을 분리하는 단계와, 경우에 따라서 d) 400-900℃의 온도 범위에서 단계 a)에서 수득된 건조 금속염을 하소시켜 금속 산화물 및 기체 산들을 수득하는 단계와, e) 단계 d)에서 형성된 기체 산을 흡수하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조콜, 빌프리트

오스트리아 아-2340 뢰들링 굼폴드스키르호너스트
라쎄 14

스토렉, 파비안

오스트리아 아-1030 비엔 오베레 바이스거버스트라
쎄 13/22

특허청구의 범위

청구항 1

산을, 특히 질산 및 불화수소산을 용액으로부터 및/또는 이들 산의 금속염을 포함하는 용액으로부터 수득 또는 회수하기 위한 방법이며, 하기의 단계들, 즉

a) 건조 금속염 및 기체 산을 수득하게 위해 필요한 에너지가 기체 열전달 매체에 의해 도입되는, 상기 산의 분해 온도 미만의 온도에서 상기 용액들의 분무 건조 단계,

b) 단계 a)에서 형성된 기체 산의 흡수 단계,

c) 단계 a)에서 형성된 건조 금속염의 분리 단계,

경우에 따라서

d) 금속 산화물 및 기체 산을 수득하기 위해, 400-900℃의 범위 온도에서 단계 a)에서 수득한 건조 금속염의 하소 단계, 및

e) 단계 d)에서 형성된 기체 산의 흡수 단계

를 포함하는, 산의 수득 또는 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)에서 기체 열전달 매체의 온도가 180 내지 500℃, 바람직하게는 300 내지 400℃의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 산의 수득 또는 회수 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)에서 기체 열전달 매체가 공기인 것을 특징으로 하는 산의 수득 또는 회수 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서 온도가 500 내지 800℃, 바람직하게는 650 내지 750℃의 온도 범위에 있는 것을 특징으로 하는 산의 수득 또는 회수 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 또는 e)에서 수득된 기체 산들의 흡수가 물속에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 산의 수득 또는 회수 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산을 스테인레스강 산세 시스템의 용액으로부터, 및/또는 상기 산의 금속염, 바람직하게는 플루오라이드 및 경우에 따라서는 Fe, Cr, Ni의 질산염을 함유하는 용액으로부터 수득 또는 회수하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 강의 가공 중에, 특히 질산 용액 및 불화수소산 용액으로부터 또는 금속 함유 질산 용액 및 불화수소산 용액으로부터 산을 회수하는 방법은 종래 기술에 이미 공지되어 있다. 이런 방법의 개관은 EP 0 296 147에 제시되어 있다.

[0003] 그러므로 OE 335 251에 또는 EP 0 984 078에도 기재되어 있는 것과 같은 결정화 방법이 이용될 수 있다. 이런 경우 금속 함유 산 용액이 증발되고 산은 이와 같은 방식으로 증류되며, 그 포화 한계를 넘어가면 금속염들, 주로 플루오라이드가 증류 섬프(ump)에서 결정화된다. 이런 금속염들이 분리되고 모액은 증류된 산과 함께 합쳐

져 다시 순환된다. 그러나 그 때문에 재생된 산세 용액 내에서 금속염의 함량이 남아 있으며 사용하는 동안 계속 증가하여 한계 용해도에 도달하게 된다. 이로써 산세 슬러지의 형성이 명백히 증가하고 산세 거동에 대한 그와 같은 용액의 영향이 해결되지 않았다. 이와 같은 방식으로 재생 동안에 분리되는 금속염 결정은 건조하고 보슬보슬한 상태로 수득될 수 없고 "젖은 상태"에 있는데, 상기 금속염 결정이 물속에 녹아있는 금속염(모액)의 성분뿐 아니라 다소 많은 산 함량을 가지기 때문이며, 이들은 복잡한 세척 과정들을 통해서만 제거될 수 있다.

[0004] 따라서 상기 결정의 처리에는 문제가 있으며 이러한 결정의 촉진 및 계속적 처리를 위해 특히 내식성 설비가 요구되는데, 물속에 녹아 있는 금속염의 함유 또는 부착 성분이 전해질로서 작용하기 때문이며, 이러한 작용은 이미 알려진바 대로 상기 설비 부품들의 부식을 야기한다. 게다가 이들 "젖은" 결정은 일반적으로 양호하지 않은 촉진을 특징으로 한다.

[0005] 또한, 예를 들어 AT 412 001, EP 0296 147 또는 EP 1 038 991에 기재되어 있는 바와 같이 열가수분해 방법도 종래 기술에 공지되어 있다. 이때 금속 함유 산 용액은, 예를 들어 AT 412 001 또는 EP 1 038 991에 기재된 것처럼, 그 자체로서 또는 상기 산의 일부가 이미 증발된 후 농축된 형태로 기본적으로 450 내지 900°C의 온도에서 단일 구역 또는 다중 구역의 분무 하소 반응기 내에서 처리된다. 이런 방법의 단점은 이와 같은 종류의 열처리를 통해 잔류 질산의 대부분이 NO와 NO₂로 분해된다는 것이다. 그러므로 이러한 방법에 있어서, 추가적 조치, 예를 들어 추가적 산화 단계가 EP 0296 147에 기재된 것처럼 취해지지 않으면, 질산의 회수율은 약 60%로 제한된다. 이런 경우, 질산의 회수율을 높이기 위해, 추가로 필요한 산화 탑에서 이루어지는 NO_x의 산화 처리를 위한 과산화수소가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 산을, 특히 질산 및 불화수소산을, 스테인레스강 산세 시스템의 용액으로부터 및/또는 상기 산들의 금속염, 바람직하게는 Fe-, Cr-, Ni-염을 함유하는 용액으로부터 수득 또는 회수하기 위한 대안적 방법을 제공하는 데 있으며, 이미 질산과 물은 경우에 따라 후속 하소 단계 또는 열가수분해 단계 전에 질산의 분해 없이 안전하게 분리되어 건조하고 보슬보슬한 금속염이 결정 형태로 생성된다.

[0007] 그러므로 종래 기술에 공지된 방법에 비해

[0008] 1) 형성된 NO_x로부터 질산의 생성을 위한 추가 조치를 필요로 하지 않으면서 질산 회수율이 약 50%에서 95% 이상으로 증대되며,

[0009] 2) 이로써 배기 가스에서 NO_x의 형성이 실제로 억제되므로, 투자, 비용, 자원이 훨씬 덜 발생하는데, 이는 예를 들어 탈질 방법에 의해 배기 가스에서 NO_x를 제거하기 위한 복잡한 방법이 필요하지 않기 때문이고,

[0010] 3) 건조하고 보슬보슬한 메탈 플루오라이드의 수득이 가능해지므로, 특히 (액상) 전해질의 부재로 인해 부식에 대한 어떤 조치도 필요하지 않기 때문에 후속 공정 단계들이 간단하고도 경제적으로 실시될 수 있으며,

[0011] 4) 특별히 후속적으로 처리되어야 하거나, 재생된 산 용액에 혼합하는 경우 이미 "최소" 금속 성분이 포함되어 있는 산세 용액을 갖게 되는 금속 함유 모액이 수득되지 않고,

[0012] 5) 건조 금속염을 하소하는 경우 촉진 첨가제의 첨가가 불필요하며,

[0013] 6) 플루오라이드에 대해 산화물 첨가가 불필요하며, 이는 한 편으로 하소 프로세스에서 에너지가 현저히 절약되고 다른 한 편으로는 설비 크기가 훨씬 더 작아지게 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적은 산을, 특히 질산 및 불화수소산을 용액으로부터 및/또는 이들 산의 금속염을 포함하는 용액으로부터 수득 또는 회수하기 위해, 하기의 단계들, 즉

[0015] a) 건조 금속염 및 기체 산을 수득하게 위해 필요한 에너지가 기체 열전달 매체에 의해 도입되는, 상기 산의 분해 온도 미만의 온도에서 상기 용액들의 분무 건조 단계와,

[0016] b) 단계 a)에서 형성된 기체 산의 흡수 단계와,

- [0017] c) 단계 a)에서 형성된 건조 금속염의 분리 단계와,
- [0018] 경우에 따라서
- [0019] d) 금속 산화물 및 기체 산을 수득하기 위해, 400-900℃의 범위 온도에서 단계 a)에서 수득한 건조 금속염의 하소 단계와,
- [0020] e) 단계 d)에서 형성된 기체 산의 흡수 단계를 포함하는 본 발명에 따른 방법을 통해 달성된다.
- [0021] 본 발명의 유리한 실시예로서, 기체 열전달 매체의 온도는 단계 a)에서 180 내지 500℃의 온도 범위, 바람직하게는 300 내지 400℃의 온도 범위, 더 바람직하게는 약 350℃이다. 그러므로 상기 분무 건조 동안에 약 160℃에서 분해를 시작하는 질산의 분해 온도가 초과되지 않으며, 이는 NO_x가 형성되지 않는 결과를 낳는다.
- [0022] 상기 분무 건조로부터 나온 금속염, 주로 대응 금속들의 플루오라이드는 건조하고 보슬보슬하다.
- [0023] 본 발명의 다른 유리한 실시예로서, 분무 건조 단계에서 수득되는 건조 금속염, 주로 플루오라이드가, 예를 들어 증기의 공급하에 회전식 노(rotary furnace)에서 열가수분해에 의해 금속 산화물로 전환되는 하소 단계 d)에서, 온도는 500 내지 800℃의 범위에, 바람직하게는 650 내지 750℃의 범위, 더 바람직하게는 약 700℃이다. 하소 프로세스로부터 생성물은 그에 상응하는 금속 산화물이며 기체 산, 주로 후속 단계에서 흡수되는 불화수소산이다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 유리한 실시예로서, 단계들 b) 또는 e)에서 수득되는 기체 산들, 즉 질산 및 불화수소산의 흡수는 물속에서 이루어진다. 그와 같이 재생된 산은, 기체 산이 분무 건조기 또는 하소 반응기 이후 하나 또는 복수의 흡수 단계에서 용액으로 제공됨으로써, 기상에서만 회수된다. 그와 동시에 산 함량은 증기 방출을 통해 증대될 수 있다.
- [0025] 본 발명을 더 잘 이해하기 위해 본 발명은 하기에서 도 1을 참고하여 상술된다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 방법의 실시를 위한 설비의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 상기 재생 설비는 혼합산 탱크(2)로부터 공급되는 분무 건조기(1)로 이루어진다. 이런 분무 건조기 내에 예열된(180℃ 내지 500℃) 공기(3)가, 바람직하게는 약 350℃의 공기가 도입되고, 상기 혼합산은 (도면에 도시되지 않은) 단일 노즐 또는 이중 성분 노즐에 의해 분무 건조기(1) 내에 분무된다. 상기 분무 건조기로부터 약 140℃로 배출되는 배기 가스는 주로 질산으로 이루어지고, 상기 질산은 냉각 후 후속 흡수 칼럼(4)에서 (도면에 도시되지 않은) 산세 공정으로부터의 세척수에 의해 세척된다. 그와 같이 수득한 질산은 흡수 칼럼(4)으로부터 탱크(5) 안으로 펌핑되어 산세 공정에서 재이용된다.
- [0028] 상기 분무 건조기(1)의 바닥에서는 건조하고 보슬보슬한 금속염, 주로 플루오라이드가 배출되고 후속하는 하소 반응기(6) 안으로 도입된다. 이를 위해, 도면에 도시된 것처럼, 예를 들어 간접적으로 가열되는 회전식 노가 이용되고, 하소 챔버 내에 증기와 공기의 혼합물이 하소 반응에 적절한 조성으로 도입되어 약 700℃에서 하소된다(열가수분해).
- [0029] 이때 생성되는 금속 산화물은 산화물 용기(7)로 이송된다.
- [0030] 이때 생성되는 기체 산은 주로 불화수소산(HF)으로 이루어지고 또 다른 흡수 칼럼(8) 안으로 도입되어 거기로부터 수용액으로서 탱크(9) 안으로 펌핑되어 산세 공정에서 다시 이용된다.
- [0031] 흡수 칼럼(4, 8)의 헤드에 의해 수증기 및 경우에 따라서는 흔적량의 NO_x 및 HF가 방출되는데, 이들은 필요하면 종래와 같이 처리되며 적절한 환경 규정의 준수하에 대기로 배출될 수 있다.

도면

도면1

